

## WO 02/092021 A1



CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, IU, MC, NL,  
PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

### **Selbstadhäsive Dentalmaterialien**

Die vorliegende Erfindung betrifft selbstadhäsive Dentalmaterialien, die sich durch hohe Adhäsion an Zahnhartsubstanzen, Einfachheit in der Anwendung sowie durch  
5 gute mechanische Eigenschaften auszeichnen. Die erfindungsgemäßen Massen können im Dentalbereich als Füllungen, Zemente, Stumpfaufbauten, Fissurenversiegeler und als zahntechnische Werkstoffe eingesetzt werden.

Nach dem heutigen Stand der Technik werden für die oben genannten  
10 Anwendungszwecke im wesentlichen folgende Substanzklassen verwendet:

- Amalgame
- Glasionomerzemente (GIze)
- Composite
- 15 • Compomere
- Kunststoffverstärkte Glasionomerzemente (RMGIze)

Es ist bekannt, dass Amalgame keine Selbstadhäsion an den Zahnhartsubstanzen Schmelz und Dentin zeigen. Die Befestigung von Amalgamen erfolgt rein  
20 mechanisch über eine sogenannte Unterschnittpräparation. Es liegt daher zwischen Zahnhartsubstanz und dem Amalgam ein Randspalt vor, der häufig die Ursache für die unerwünschte Bildung von Sekundärkaries ist. Dieser Sachverhalt wird beispielsweise in der WO 93/12759 ausführlich beschrieben.

25 Die Glasionomerzemente (GIze) zeigen im Gegensatz zum Amalgam eine schwache Adhäsion an den Zahnhartsubstanzen. Die Haftwerte liegen jedoch im sehr niedrigen Bereich von 1 MPa und werden in der Regel nur durch einen vorgeschalteten Konditionierschritt erreicht. Ein weiterer Nachteil der GIze sind die niedrigen mechanischen Werte und hier insbesondere die niedrigen Biegefestigkeiten, die  
30 einen Einsatz im Kaudruck-belasteten Bereich limitieren.

Composite zeichnen sich durch sehr gute mechanische Eigenschaften sowie durch eine ausgezeichnete Ästhetik aus. Composite bestehen in der ausgehärteten Form

- 2 -

im wesentlichen aus einer vernetzten polymeren Kunststoffmatrix auf Basis von (Meth)acrylatmonomeren und einem Anteil von Füllstoffen. Um die Verbindung zwischen Kunststoffmatrix und Füllstoff vor Zersetzungen durch Hydrolyse zu schützen, sind Composite in der Regel unpolar und hydrophob formuliert. Dies hat zur Folge, dass Composite keine Selbstadhäsion an den Zahnhartsubstanzen und insbesondere an Dentin zeigen. Ferner zeigen Composite während der Aushärtung eine Schrumpfung, was die Bildung von Randspalten und die Entstehung von Sekundärkaries ermöglicht. Um die Composite adhäsiv an den Zahnhartsubstanzen zu befestigen und zur Vermeidung des Randspaltes sind zusätzliche Vorbehandlungen bzw. Arbeitsschritte mit einem sogenannten Bonding erforderlich. Dabei müssen nach dem gegenwärtigen Stand der Technik durch den Behandler folgende Arbeitsschritte durchgeführt werden:

- Anätzen der gesamten Zahnhartsubstanzen durch eine geeignete Säure wie Phosphorsäure („Total Etch-Technik“);
- Auftragen eines Primers, der oberflächlich in die Zahnhartsubstanz einpenetriert;
- Auftragen eines Bondings, welches zusammen mit dem Primer eine Hybridschicht bildet;
- Polymerisation des Bondings beispielsweise durch Bestrahlen mit Licht; und / oder Redoxreaktion;
- Aufbringen des eigentlichen Composites.

Um die Anzahl der Arbeitsschritte zu reduzieren sind mittlerweile folgende individuelle neue Verfahren entwickelt worden:

- Zusammenfassen des Primers und Bondings zu einer Komponente.
- Zusammenfassen des Primers und Ätzmittels zu einer Komponente, welche nach dem Auftragen nicht mehr abgespült wird.
- Zusammenfassen des Ätzmittels, Primers und Bondings zu einer Lösung, welche nur noch aufgetragen und ausgehärtet zu werden braucht.

Die Verarbeitung von Compositen ist also zeitaufwendig und durch deren Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit bei der Aushärtung zudem arbeitsintensiv

- 3 -

(Legen von Kofferdam). Die genannten Probleme sind beispielsweise in W. Geurtsen, Klinik der Kompositfüllung, Carl Hanser Verlag, München, Wien 1989 dokumentiert.

- 5 Compomere sind in ihrer Chemie den Compositen verwandt. Sie sind jedoch durch den Einsatz von säurefunktionellen (Meth)acrylaten in der Monomermischung hydrophiler formuliert. Bei Anwendung dieser Materialien ist im Gegensatz zu den Compositen keine absolute Trockenhaltung mehr erforderlich (kein Legen von Kofferdam). Allerdings erfordern auch diese Materialien zur Erzielung eines guten
- 10 Haftverbundes mit den Zahnhartsubstanzen die Verwendung eines Bondings.

Die RMGIze bestehen im wesentlichen aus einem basischen Füllstoff, Säuren, Wasser, Monomeren auf (Meth)acrylatbasis und Initiatoren für eine radikalische Polymerisation. Die RMGIze härten sowohl über eine Säure / Base-Reaktion als

15 auch über eine radikalische Polymerisation aus. Die RMGIze zeigen im Vergleich zu den konventionellen GIzen eine verbesserte Ästhetik. Auch hier ist für eine - allenfalls minimale - Haftung an der Zahnhartsubstanz in der Regel ein Konditionierschritt erforderlich. Ferner enthalten die Formulierungen der auf dem Markt befindlichen Produkte Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), welches als

20 Lösevermittler für die wasserlöslichen Säuren und restlichen (Meth)acrylate fungiert. HEMA ist aus toxikologischer Sicht bedenklich und beeinflusst das Quellverhalten und damit die mechanischen Eigenschaften wie die Biegefestigkeiten der RMGIze nachteilig.

- 25 Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung kann somit darin gesehen werden, Dentalmaterialien zur Verfügung zu stellen, die die beschriebenen Nachteile des Stands der Technik nicht aufweisen und sich insbesondere durch eine einfache Anwendung, hohe Adhäsion an Zahnhartsubstanzen ohne Vorbehandlung wie z. B. durch Einsatz eines Konditionierers, Bondings, Primers oder Ätzmittels sowie guten
- 30 mechanischen Eigenschaften auszeichnen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich die erfindungsgemäße Aufgabe durch Formulierungen, die folgende Komponenten umfassen, lösen läßt:

- 5 (A) 5 bis 75 Gew.-% einer oder mehrerer mono- oder höherfunktioneller ethylenisch ungesättigter Verbindungen, die zusätzlich über mindestens eine säurefunktionelle Gruppe verfügen, wobei mindestens eine der Verbindungen mindestens eine P-OH-Gruppe aufweist, wie z. B. eine Phosphor-, Phosphon- oder Phosphinsäuregruppe,
- (B) 2 bis 50 Gew.-% einer oder mehrerer mono- oder höherfunktioneller ethylenisch ungesättigter Verbindungen ohne säurefunktionelle Gruppe,
- 10 (C) 22,8 bis 85 Gew.-% Füllstoff(e), umfassend mindestens einen Füllstoff, der mit der Komponente (A) im Sinne einer Ionenaustausch-, Neutralisations-, Salzbildungs- und/oder Chelatbildungsreaktion zu reagieren vermag,
- (D) 0,1 bis 8 Gew.-% eines oder mehrerer Initiatoren und gegebenenfalls Aktivatoren,
- (E) 0,1 bis 20 Gew.-% zusätzliche Additive bzw. Modifikatoren,
- 15 wobei das Gewichtsverhältnis in % von Komponente (A) zu Komponente (B) im Bereich von 21 bis 90 : 10 bis 79, bevorzugt im Bereich von 25 bis 90 : 10 bis 75, besonders bevorzugt 30 bis 90 : 10 bis 70 und ganz besonders bevorzugt 40 bis 80 : 20 bis 60 liegt.

- 20 Es hat sich gezeigt, dass Formulierungen mit obiger Zusammensetzung auf Rinderzahnschmelz oder -dentin einen Haftwert von mindestens 2,0 MPa, vorzugsweise von mindestens 2,5 MPa, besonders bevorzugt mindestens 3,0 MPa aufweisen, gemessen gemäß der unten angegebenen Haftwertbestimmungsmethode „Bestimmung der Haftung“, ohne dass die Zahnhartsubstanz vorbehandelt
- 25 zu werden braucht. Die erfindungsgemäßen Formulierungen weisen zudem gute mechanische Eigenschaften auf und sind einfach zu handhaben.

Folgende Eigenschaften sind kennzeichnend für die erfindungsgemäßen Formulierungen:

30

Haftwert von mindestens 2,0 MPa, vorzugsweise mindestens 2,5 MPa, besonders bevorzugt mindestens 3,0 MPa

- 5 -

- geringes Wasseraufnahmevermögen von  $< 50 \mu\text{g} / \text{mm}^3$ , vorzugsweise  $< 40 \mu\text{g} / \text{mm}^3$ , besonders bevorzugt  $< 30 \mu\text{g} / \text{mm}^3$
- Biegefestigkeit von  $> 30 \text{ MPa}$ , bevorzugt  $> 40 \text{ MPa}$

- 5 Unter den Begriff „vorbehandeln“ fallen Schritte wie z. B. Ätzen, Primen, Bonden, Konditionieren.

Mit den Begriffen „umfassen“, „aufweisen“ oder „enthalten“ wird eine nicht abschließende Aufzählung von Merkmalen eingeleitet. Gleichermaßen ist der Begriff  
10 „ein“ im Sinne von „mindestens ein“ zu verstehen.

Mindestens ein Monomer der Komponente (A) weist mindestens eine P-OH-Gruppe auf, wie z. B. eine Phosphor-, Phosphon- oder Phosphinsäuregruppe. Dieses Monomer liegt dabei vorzugsweise in einer Konzentration von mindestens etwa 5 Gew.-%, besonders bevorzugt von mindestens etwa 10 Gew.-% vor bezogen auf die  
15 Bestandteile (A) bis (E).

Bezogen auf den Anteil innerhalb der Komponente (A) liegt dieses Monomer vorzugsweise in einem Gehalt von mindestens 30, bevorzugt mindestens 50 Gew.-%  
20 vor.

Es hat sich auch gezeigt, dass eine Formulierung, bei der das Gewichtsverhältnis (in %) von Komponente (A) zu Komponente (B) im Bereich von 21 bis 90 : 10 bis 79, vorzugsweise im Bereich von 25 bis 90 : 10 bis 75, besonders bevorzugt 30 bis 90 :  
25 10 bis 70 und ganz besonders bevorzugt 40 bis 80 : 20 bis 60 liegt besonders vorteilhafte Eigenschaften aufweist.

Bei der Komponente (A) handelt es sich um Verbindungen, die über mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung sowie mindestens eine säurefunktionelle  
30 Gruppe verfügen. Bei den polymerisierbaren Gruppierungen handelt es sich um Acryl-, Methacryl-, Vinyl- und/oder Styrylgruppen, wobei Acryl- und Methacrylgruppen besonders bevorzugt sind.

- Geeignete Säuregruppen sind beispielsweise Carbonsäurereste, Säurereste des Phosphors (z.B. Phosphor-, Phosphon-, Phosphinsäuren), Schwefels (z.B. Schwefel-, Sulfon-, Sulfinsäuren) und des Bors. Die Säuregruppen zeichnen sich dadurch aus, dass sie mit reaktiven anorganischen Füllstoffen Ionenaustausch-, Neutralisations-,  
5 Salzbildungs- und/oder Chelatbildungsreaktionen eingehen können. Es ist auch möglich, dass die Säurereste der Komponente (A) nicht vollständig in freier, sondern auch zum Teil in derivatisierter Form wie als Salz, Säurehalogenid, Säureanhydrid oder leicht hydrolysierbare Ester vorliegen.
- 10 Geeignete Komponenten (A) sowie deren Herstellung werden beispielsweise in der DE 35 36 076 A1, EP 0 237 233 A und WO 95/22956 beschrieben. Exemplarisch seien genannt: 4-(Meth)acryloyloxyethyltrimellithsäure, Butentricarbonsäure, Bis-4,6- bzw. Bis-2,5-(Meth)acryloyloxyethyltrimellithsäure, Phosphorsäureester von Hydroxyethyl(meth)acrylat (HEMA), Glycerindi(meth)acrylat und/oder Pentaerythrit-  
15 tri(meth)acrylat, Chlor- und Bromphosphorsäureester des Bisphenol-A-Glycidyl(meth)acrylats. Auch führt die Verwendung von Oligomeren oder polymeren Derivaten oben genannter Verbindungen zu erfindungsgemäßen Dentalmaterialien mit guten Eigenschaften.
- 20 Besonders bevorzugt sind die Umsetzungsprodukte von nucleophilen Acrylaten und Methacrylaten wie z. B. 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) oder Glycerinmethacrylatester mit reaktiven Phosphonsäure- oder Phosphinsäure- oder Phosphorsäurederivaten wie z. B.  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  oder  $\text{PCl}_3$ .
- 25 Bevorzugterweise weisen die oben genannten ethylenisch ungesättigten Säuren und/oder deren Derivate ein Molekulargewicht im Bereich von 70 bis 5000, vorzugsweise im Bereich von 90 bis 2500, besonders bevorzugt im Bereich von 100 bis 1000 g/mol auf.
- 30 Als Komponente (B) eignen sich Verbindungen, die über mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung verfügen. Bei den polymerisierbaren Gruppierungen handelt es sich um Acryl-, Methacryl-, Vinyl- und / oder Styrylgruppen, wobei Acryl- und Methacrylgruppen besonders bevorzugt sind.



Geeignete mono- und höherfunktionelle (Meth)acrylate sowie weitere ethylenisch ungesättigte Verbindungen werden beispielsweise in der EP 0 480 472 A, der DE 39 41 629 C2 und in G.Webster (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulation  
5 for Coatings, Inks and Paints, Vol II Prepolymers & Reactive Diluents, J. Wiley and Sons, Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Toronto, Singapore, 1997 beschrieben. Die ethylenisch ungesättigten Verbindungen können in alleiniger Form oder in Mischungen in den Formulierungen eingesetzt werden.

10 Geeignete Monomere sind beispielsweise die Acrylsäure- und Methacrylsäureester mono-, di- oder höherfunktioneller Alkohole. Exemplarisch seien genannt: Methyl-(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, Glycerin-1,3-di(meth)-  
15 acrylat (GDMA), Glycerin-1,2-di(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Phenyl-(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Ethylenglykoldi(meth)acrylat, 1,4-Butandiol-di(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat (TEGDMA), 1,6-Hexandiol-di(meth)acrylat, 1,12-Dodecandiol-di(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Pentaerythritetra(meth)acrylat und Dipentaerythrithexa(meth)acrylat.

20 Vorteilhaft einsetzbar sind weiterhin Bisphenol-A-di(meth)acrylat sowie die davon abgeleiteten ethoxy-bzw. propoxylierten Di(meth)acrylate. Auch die in der US 3,066,112 A beschriebenen Monomere auf Basis von Bisphenol-A und Glycidyl-(meth)acrylat oder deren durch Addition von Isocyanaten entstandenen Derivate sind geeignet.

25

Gut geeignet sind weiterhin die in der DE 28 168 23 C genannten Diacryl- und Dimethacrylsäureester des Bis(hydroxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]-decans und die Diacryl- und Dimethacrylsäureester der mit 1 bis 3 Ethylenoxid- und / oder Propylenoxideinheiten verlängerten Verbindungen des Bis(hydroxymethyl)-  
30 tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]-decans.

Auch Urethan(meth)acrylate wie 7,7,9-Trimethyl-4,13-dioxo-5,12-diazaheptadecan-1,16-dioxy-di(meth)acrylat (UDMA, Plex 6661) können Bestandteil der Komponente

(B) sein. Bevorzugterweise weisen die genannten Verbindungen und deren Derivate ein Molekulargewicht im Bereich von 70 bis 5000, vorzugsweise im Bereich von 90 bis 2500, besonders bevorzugt im Bereich von 100 bis 1000 g/mol auf.

- 5 Als Komponente (C) können anorganische Füllstoffe wie z. B. Gläser oder Keramiken und/oder organische Füllstoffe verwendet werden. Die Füllstoffe können in alleiniger Form bzw. in Mischungen eingesetzt werden. Ferner können zur Optimierung der Produkteigenschaften die Füllstoffe in unterschiedlichen Korngrößen in die Rezepturen eingebracht werden, d.h. die Füllstoffe können eine unimodale  
10 oder polymodale, beispielsweise bimodale Verteilung aufweisen.

Es muss mindestens ein Füllstoff eingesetzt werden, der mit der Komponente (A) im Sinne einer Ionenaustausch-, Neutralisations-, Salzbildungs- und / oder Chelatbildungsreaktion zu reagieren vermag (reaktiver Füllstoff). Zusätzlich können  
15 solche Füllstoffe eingesetzt werden, die gegenüber den Säurefunktionen der Komponente (A) inert sind (nichtreaktive Füllstoffe). Ferner können auch verstärkend wirkende Materialien, wie Fasern oder faserige Verbindungen zugesetzt werden.

Füllstoffe, die mit den Säuregruppen der Komponente (A) zu reagieren vermögen,  
20 werden z.B. zur Herstellung von Polycarboxylat- und Glasionomernzementen verwendet und sind z.B. in D.C. Smith, Biomaterials 19, 467-478 (1998), der DE 20 61 513 A und der WO 95/22956 beschrieben.

Prinzipiell geeignet sind feinverteilte Metalle wie feinverteiltes Zink, Metall-  
25 verbindungen wie die Oxide bzw. Hydroxide von Calcium, Magnesium, Strontium und Zink. Weiterhin geeignet sind basische Glaspulver mit einem hohen Anteil an 2- und 3-wertigen Ionen sowie Metallkationen-freisetzende Silikate wie Schichtsilikate, Bentonite oder Calciumsilikate, Natriumaluminiumsilikate und Zeolithe einschließlich der Molekularsiebe, sowie Apatit. Ebenfalls geeignet als gegenüber der Komponente  
30 (A) reaktive Gläser sind die in der WO 93/12759 genannten Borat-, Phosphat- und Fluoroaluminosilikatgläser. Besonders bevorzugte reaktive Füllstoffe sind die Fluoroaluminosilikatgläser sowie Hydroxide der Erdalkalimetalle.

- 9 -

Als inerte anorganische Füllstoffe sind z.B. Quarz, Zirkonsilikate, Fällungs-  
kieselsäuren (HDKH) und schwerlösliche Metallsalze wie Bariumsulfat oder  
Calciumfluorid geeignet. Weitere inerte anorganische Füllstoffe werden in der WO  
95/22956 beschrieben. Besonders bevorzugte inerte anorganische Füllstoffe sind  
5 Quarz und Zirkonsilikate. Die Komponente (C) umfasst im Sinne der Erfindung  
hierbei keine pyrogenen Kieselsäuren.

Als organische Füllstoffe sind beispielhaft perlförmige Polymere und Copolymere auf  
Basis von Methylmethacrylat, die kommerziell unter der Bezeichnung „Plexidon“ oder  
10 „Plex“ von der Firma Röhm erhältlich sind, zu nennen. Besonders geeignet sind auch  
die in der DE 19 941 738 beschriebenen organischen Füllstoffe auf Polyurethan-  
basis.

Zum besseren Einbau in die Polymermatrix kann es von Vorteil sein, die genannten  
15 Füllstoffe sowie gegebenenfalls röntgenopake Zusatzstoffe mit für den Fachmann  
bekannten Verfahren oberflächlich zu behandeln bzw. zu beschichten. Beispielhaft  
genannt sei die Oberflächenbehandlung mit einem Silan wie dem Methacryloxy-  
propyltrimethoxysilan. Die Menge an eingesetzten Beschichtungsmittel liegt üblicher-  
weise zwischen 0,05 und 10 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,1 und 5 Gew.-%,  
20 bezogen auf den Füllstoff.

Unter Initiatoren gemäß Komponente (D) sind Initiatorsysteme, die die radikalische  
Polymerisation der Monomeren bewirken, beispielsweise Photoinitiatoren und/oder  
sogenannte Redoxinitiatorsysteme und/oder thermische Initiatoren zu verstehen.

25

Geeignete Photoinitiatoren sind beispielsweise in J.-P. Fouassier, Photo-  
initiation, Photopolymerization and Photocuring, Hanser Publishers, Munich, Vienna,  
New York 1995 oder auch J.F. Rabek (Hrsg.), Radiation Curing in Polymer Science  
and Technology, Vol. II, Elsevier Applied Science, London, New York, 1993 sowie in  
30 den Patentveröffentlichungsschriften EP 0 073 413 A, EP 0 007 508 A, EP 0 047 902  
A, EP 0 057 474 A und EP 0 184 095 A beschrieben. Exemplarisch seien genannt  
Benzoinalkylether, Benzilketale und Acylphosphinoxide. Besonders geeignet sind

aliphatische und aromatische 1,2-Diketonverbindungen wie Campherchinon in Kombination mit Aktivatoren wie tertiären Aminen.

Als Redoxinitiatorsysteme eignen sich beispielsweise organische oxidativ wirksame

5 Verbindungen, wie Peroxidverbindungen zusammen mit sogenannten Aktivatoren.

Als organische Peroxidverbindungen kommen dabei insbesondere Verbindungen wie Lauroylperoxid, Benzoylperoxid sowie p-Chlorbenzoyl- und p-Methylbenzoylperoxid in Betracht.

10 Als Aktivatoren eignen sich beispielsweise tertiäre aromatische Amine, wie die aus der US 3,541,068 A bekannten N,N-Bis-(hydroxyalkyl)-3,5-xylidine sowie die aus der DE 26 58 538 A bekannten N,N-bis-(hydroxyalkyl)-3,5-di-t-butylaniline, insbesondere N,N-Bis-( $\beta$ -oxybutyl)-3,5-di-t-butylanilin sowie N,N-Bis(hydroxyalkyl)-3,4,5-trimethyl-  
15 anilin. Gut geeignete Aktivatoren sind auch Schwefelverbindungen in der Oxidationsstufe +2 oder +4 wie Natriumbenzolsulfinat oder Natriumparatoluolsulfinat oder die in der DE 14 955 20 B beschriebenen Barbitursäuren bzw. Barbitursäurederivate sowie die in der EP 0 059 451 A beschriebenen Malonylsulfamide. Bevorzugte Malonylsulfamide sind 2,6-Dimethyl-4-isobutylmalonylsulfamid, 2,6-Diisobutyl-4-propylmalonylsulfamid, 2,6-Dibutyl-4-propylmalonylsulfamid, 2,6-Dimethyl-4-ethyl-  
20 malonylsulfamid sowie 2,6-Dioctyl-4-isobutylmalonylsulfamid.

Zur weiteren Beschleunigung der Aushärtung kann die Polymerisation in Gegenwart von Schwermetallverbindungen auf Basis von z.B. Ce, Fe, Cu, Mn, Co, Sn oder Zn durchgeführt werden, wobei Kupferverbindungen besonders geeignet sind. Die  
25 Schwermetallverbindungen werden bevorzugt in Form löslicher organischer Verbindungen eingesetzt.

Ein besonders geeignetes Redoxsystem umfasst folgende Komponenten:

- 30 I. 14,9 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 45 Gew.-% einer Barbitursäure oder Thiobarbitursäure bzw. einem Barbitursäure- oder Thiobarbitursäurederivat,  
II. 30 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 35 bis 67,8 Gew.-% einer Peroxodisulfatverbindung und/oder Peroxodiphosphatverbindung,

- 11 -

- III. 10 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 12 bis 30 Gew.-% einer Sulfinsäureverbindung und  
IV. 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 4 Gew.-% einer Kupferverbindung.

Werden die erfindungsgemäßen Dentalmassen durch Photopolymerisation  
5 ausgehärtet, so können einkomponentige Systeme formuliert werden. Enthalten die  
erfindungsgemäßen Dentalmassen ein Redoxinitiatorsystem, umfassend z.B.  
organisches Peroxid und Aktivator, so sind aus Gründen der Lagerstabilität Peroxid  
und Aktivator in räumlich voneinander getrennten Teilen der erfindungsgemäßen  
Dentalmasse vorhanden, die erst unmittelbar vor der Anwendung miteinander  
10 gemischt werden. Es handelt sich hierbei also um mindestens zweikomponentige  
Formulierungen in Form von z. B. Pulver/Flüssigkeit oder Paste/Paste.

Aus Gründen der Lagerstabilität können die Bestandteile des erfindungsgemäßen  
Initiatorsystems mikroverkapselt werden. Verfahren zur Mikroverkapselung sind  
15 beispielsweise in der US 5 154 762 und EP 0 588 878 B1 beschrieben.

Zur Einstellung spezieller Eigenschaften können als Komponente (E) zusätzliche  
Additive oder Modifikatoren in die Formulierungen eingebracht werden. Mögliche  
Additive und deren Aufgaben werden in U. Zorll (Hrsg.), Lehrbuch der Lack-  
20 technologie, Vincentz Verlag, Hannover 1998 und P. Nanetti, Lackrohstoffkunde,  
Vincentz Verlag, Hannover 1997 beschrieben. Ohne Anspruch auf Vollständigkeit  
seien stellvertretend einige Additive bzw. Modifikatoren genannt:

Weichmacher wie Phthalate, Adipate, Sebacate, Phosphorsäureester oder  
25 Zitronensäureester, um z.B. die Flexibilität der Massen zu erhöhen;

anorganische und organische Pigmente bzw. Farbstoffe wie Weißpigmente auf Basis  
von Titandioxid oder Zinksulfid (Lithopone), Eisenoxid Rot 3395, Bayferrox 920 Z  
Gelb, Neozaponblau 807 (Farbstoff auf Basis Kupfer-Phthalocyanin) oder Helio  
30 Echtgelb ER zur individuellen Farbgebung der dentalen Massen;

- 12 -

Stabilisatoren, insbesondere Radikalfänger, wie substituierte und nichtsubstituierte Hydroxyaromaten (z.B. para-Methoxyphenol), Phenothiazin, sogenannte HALS (Hindered Amine Light Stabilizers) und/oder Schwermetallfänger wie EDTA;

- 5 Thixotropiehilfsmittel wie pyrogene Kieselsäuren (Aerosil) oder auch modifizierte Schichtsilikate;

ionenabgebende Substanzen, insbesondere solche die Fluoridionen freisetzen wie die Fluoridsalze der Metalle der ersten und / oder zweiten Hauptgruppe wie  
10 Natriumfluorid. Besonders geeignet sind komplexe anorganische Fluoride der allgemeinen Formel  $A_nMF_m$  wie in der EP 0 717977 A beschrieben. Dabei bedeutet A ein ein- oder mehrwertiges Kation, M ein Metall der III, IV, V Haupt- oder Nebengruppe, n eine ganze Zahl von 1 bis 3 und m eine ganze Zahl von 3 bis 6. Stellvertretend genannt seien Kaliumzinkfluorid und Kaliumhexafluorotitanat.

15

Bakterizid oder antibiotisch wirksame Substanzen wie z. B. Chlorhexidin, Pyridiniumsalze oder die üblichen pharmazeutischen Substanzen wie  $\beta$ -Lactamantibiotika (Penicilline), Cephalosporine, Tetracycline, Chloramphenicol, Fosfomycin, antibakterielle Makrolide oder Polypeptid-Antibiotika können ebenfalls  
20 eingesetzt werden.

Es können auch Lösungsmittel als Fließmittelverbesserer und zur Verbesserung des Mischungsverhaltens eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind dabei Wasser, Aceton, Methylethylketon und/oder kurzkettige Alkohole mit weniger als 10  
25 Kohlenstoffatomen wie z. B. Ethanol oder iso-Propanol.

Ferner können zur Einstellung spezieller Eigenschaften als Komponente (E) auch lösliche organische Polymere wie Polyvinylacetat, Polyacrylsäure und/oder Polyvinylether eingesetzt werden.

30

Die erfindungsgemäßen Massen können im Dentalbereich beispielsweise als Füllungsmaterialien, Fissurenversiegeler, Zemente, Stumpfaufbauten sowie als zahntechnische Werkstoffe und/oder Knochenersatzmassen verwendet werden.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher beschrieben, wobei diese als die Erfindung in keinster Weise limitierend zu verstehen sind.

5

Experimenteller Teil:

Beispiel 1: Lichthärtendes Füllungsmaterial als 2 K-System (Pulver / Flüssigkeit), umfassend 3,8 Teile Pulver und 1 Teil Flüssigkeit

10

Pulver:

(C) 98 Gew.-% Strontiumaluminiumfluorosilikatglas, silanisiert mit 0,075% Gew.-% Methacryloxypropyltrimethoxysilan

(E) 1 Gew.-% pyrogene Kieselsäure (Aerosil OX 50), silanisiert mit 3 Gew.-%

15  

Methacryloxypropyltrimethoxysilan

(C) 1 Gew.-% Calciumhydroxid

Flüssigkeit:

(A) 49,44 Gew.-% Hydroxyethylmethacrylatphosphat

20  

(B) 30 Gew.-% propoxyliertes Bisphenol A-dimethacrylat

(B) 20 Gew.-% Triethylenglykoldimethacrylat (TEGDMA)

(D) 0,26 Gew.-% Dimethylaminoethylbenzoat

(D) 0,2 Gew.-% Campherchinon

(D) 0,1 Gew.-% Cu(II)-Acetat

25

Beispiel 2: Lichthärtendes Füllungsmaterial als 2 K-System (Pulver / Flüssigkeit), umfassend 3,8 Teile Pulver und 1 Teil Flüssigkeit

Pulver:

30  

(C) 93,5 Gew.-% Strontiumaluminiumfluorosilikatglas silanisiert mit 0,075 Gew.-% Methacryloxypropyltrimethoxysilan

(C) 1 Gew.-% Calciumhydroxid

(D) 0,5 Gew.-% Dimethylaminoethylbenzoat

- 14 -

(E) 5,0 Gew.-% pyrogene Kieselsäure (Aerosil OX 50) silanisiert mit 3 Gew.-% Methacryloxypropyltrimethoxysilan

Flüssigkeit:

- 5 (A) 69,7 Gew.-% 1,3-Glycerindimethacrylatphosphat  
(B) 30 Gew.-% TEGDMA  
(D) 0,2 Gew.-% Campherchinon  
(D) 0,1 Gew.-% Cu(II)-ethylhexanoat

10

Beispiel 3: Lichthärtendes Füllungsmaterial als 1K-Paste

Aus den nachfolgenden Bestandteilen wurde mit Hilfe eines Laborkneters eine Paste hergestellt.

15

(C) 74 Gew.-% Strontiumaluminiumfluorosilikatglas, silanisiert mit 0,3 Gew.-% Methacryloxypropyltrimethoxysilan  
(E) 5 Gew.-% pyrogene Kieselsäure (Aerosil OX 50), silanisiert mit 3 Gew.-% Methacryloxypropyltrimethoxysilan

20

(C) 1 Gew.-% Calciumhydroxid  
(D) 0,4 Gew.-% Dimethylaminoethylbenzoat  
(A) 13,46 Gew.-% 1,3-Glycerindimethacrylatphosphat  
(B) 6 Gew.-% TEGDMA  
(D) 0,04 Gew.-% Campherchinon

25

(D) 0,1 Gew.-% Cu(II)-Acetat

Beispiel 4: Dualhärtender Befestigungszement als 2K-System (Pulver / Flüssigkeit), umfassend 3 Teile Pulver und 1 Teil Flüssigkeit

30

Pulver:

(C) 88,6 Gew.-% Strontiumaluminiumfluorosilikatglas silanisiert mit 0,3 Gew.-% Methacryloxypropyltrimethoxysilan



- 15 -

- (C) 1,6 Gew.-% Calciumhydroxid
- (D) 0,8 Gew.-% Natriumtoluolsulfonat
- (D) 1,2 Gew.-% 1,3-Dimethyl-5-phenylbarbitursäure
- (D) 2,4 Gew.-% Natriumperoxodisulfat
- 5 (E) 5,4 Gew.-% pyrogene Kieselsäure (Aerosil OX 50) silanisiert mit 3 Gew. % Methacryloxypropyltrimethoxysilan

Flüssigkeit:

- (A) 49,5 Gew.-% 1,3-Glycerindimethacrylatphosphat
- 10 (B) 20 Gew.-% propoxyliertes Bisphenol A-dimethacrylat
- (B) 30 Gew.-% Triethylenglykoldimethacrylat
- (D) 0,2 Gew.-% Campherchinon
- (D) 0,1 Gew.-% Cu(II)-Acetat
- (E) 0,2 Gew.-% 2,6-Ditertbutyl-4-methylphenol

15

Vergleichsbeispiele (siehe Tabelle 1):

Kommerziell erhältliche Füllungsmaterialien verschiedener Materialklassen

20

- Ketac Molar (GIZ von 3M ESPE AG)
- Fuji II LC (RMGIZ von GC)
- Dyract AP (Compomer von Dentsply)
- Tetric Ceram (Composite von Vivadent)

25

Vergleichsbeispiele (siehe Tabelle 2):

Kommerziell erhältliche Befestigungszemente verschiedener Materialklassen

30

- Ketac Cem (GIZ von 3M ESPE AG)
- Fuji Plus (RMGIZ von GC)
- Dyract Cem Plus (Compomer von Dentsply)

Panavia 21 (Composite von Kuraray)

Beschreibung der durchgeführten Messungen

5

Bestimmung der Haftung:

Zur Durchführung von Haftversuchen werden Rinderzähne verwendet. Pro Versuch werden fünf nach dem Extrahieren tiefgefrorene Rinderzähne aufgetaut, von  
10 restlichem Zahnfleisch gereinigt und die Wurzel durch Absägen mit einer Diamantsäge abgetrennt. Die noch verbleibende Pulpa wird mit Hilfe einer Pulpanadel entfernt und die Zähne dann mit Leitungswasser gespült. Planes Dentin wird durch labiales Schleifen der Zähne an einer wassergekühlten Diamantschleif-  
scheibe erhalten. Die Zähne werden dann so in Silikon eingebettet, dass die  
15 abgeschliffene, gut feucht gehaltene Oberfläche nach oben zeigt und anschließend mit einem feinen Siliziumcarbidschleifpapier nass nachbearbeitet. Dann wird auf jeden Zahn ein Wachsplättchen aufgeklebt, welches eine runde Ausstanzung von 6 mm Durchmesser hat (Prüffeld). Dieses Prüffeld wird mit dem nach Angaben des Herstellers gemischten Material plan gefüllt und nach den Angaben des Herstellers  
20 10 bis 40 Sekunden mit Elipar II (600-800 mW/cm<sup>2</sup>) ausgehärtet. Autopolymerisierende Materialien werden 1h bei 36°C und 100% rel. Feuchte gehärtet. Nach der Aushärtung wird das Wachsplättchen entfernt, eine Schraube im rechten Winkel zur Zahnoberfläche auf die überstehende Füllung aufgeklebt und nach einer Lagerung von einem Tag bei 36°C und 100% rel. Feuchte im Abzugsversuch die  
25 Haftung an einer Zwick UPM 1455 mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 1 mm/min gemessen.

Die Bestimmung der Biegefestigkeit erfolgte gemäß EN ISO 4049 : 2000 (3-Punktbiegeversuch). Die Bestimmung der Wasseraufnahme erfolgte an genormten  
30 Prüfkörpern gemäß EN ISO 4049 : 2000.

Die Ergebnisse der Biegefestigkeits- und Haftmessungen sowie der Wasseraufnahme sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt (lc = licht gehärtet, dc = dunkel gehärtet).

5 Tabelle 1

Material	Biegefestigkeit [MPa]	Haftung Dentin [MPa]	Wasseraufnahme [ $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ ]
Ketac Molar (GIZ), dc	40	0,0	61
Fuji II LC (RMGIZ), lc	43	0,4	129
Dyract AP (Compomer), lc	100	0,0	18
Tetric Ceram (Composite), lc	108	0,0	13
Beispiel 1, lc	70	3,4	20
Beispiel 2, lc	72	3,7	23
Beispiel 3, lc	75	3,3	19

Die erfindungsgemäßen Beispielrezepturen 1 bis 3 zeigen ohne Vorbehandlung eine deutlich höhere Haftung auf Rinderdentin als alle anderen Materialien. Im Vergleich zu den Glasionomerzementen und kunststoffverstärkten Glasionomerzementen sind zudem die Biegefestigkeiten deutlich erhöht. Die Wasseraufnahmen liegen im Bereich der Compomere und Composite und sind deutlich niedriger als bei den Glasionomerzementen und kunststoffverstärkten Glasionomerzementen.

Tabelle 2

Material	Biegefestigkeit [MPa]	Haftung Dentin [MPa]	Wasseraufnahme [µg/mm³]
Ketac Cem (GIC), dc	17	0	60
Fuji Plus (RMGIC), dc	18	0,9	171
Dyract Cem Plus (Compomer), dc	58	0	51
Panavia 21 (Composite), dc	94	0	28
Beispiel 4 dc	61	4,1	25
lc	66	5,7	24

Die erfindungsgemäße Beispielrezeptur 4 zeigt ohne Vorbehandlung eine sehr hohe  
 5 Haftung auf Rinderdentin. Die Wasseraufnahmen liegen im Bereich der Composite  
 und sind deutlich niedriger als bei den Compomeren, Glasionomern und  
 kunststoffverstärkten Glasionomern.

#### 10 Beispiel 5: Lichthärtendes Fissurenversiegelungsmaterial als 1K-Paste

Aus den nachfolgenden Bestandteilen wurde mit Hilfe eines Laborkneters eine Paste  
 hergestellt.

- 15 (A) 21 Gew.-% Di-HEMA-phosphat
- (A) 5 Gew.-% Trimellithsäure-di-HEMA-ester
- (A) 10 Gew.-% 1,3-Glycerindimethacrylatphosphat
- (B) 5 Gew.-% Bis-GMA
- (C) 55 Gew.-% Quarz silanisiert mit 3 Gew.-% Methacryloxypropyltrimethoxysilan
- 20 (C) 1 Gew.-% Calciumhydroxid
- (D) 0,9 Gew.-% Dimethylaminoethylbenzoat
- (D) 1,1 Gew.-% Campherchinon

(E) 1 Gew.-% pyrogene Kieselsäure (Aerosil OX 50) silanisiert mit 3 Gew.-% Methacryloxypropyltrimethoxysilan

Material	Biegefestigkeit [MPa]	Haftung Dentin [MPa]	Wasseraufnahme [ $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ ]
Beispiel 5, Ic	50	3,1	19

### Patentansprüche

1. Selbstadhäsives Dentalmaterial, umfassend:
  - 5 (A) 5 bis 75 Gew.-% einer oder mehrerer mono- oder höherfunktioneller ethylenisch ungesättigter Verbindungen, die zusätzlich über mindestens eine säurefunktionelle Gruppe verfügen, wobei mindestens eine der Verbindungen mindestens eine P-OH-Gruppe aufweist,
  - (B) 2 bis 50 Gew.-% einer oder mehrerer mono- oder höherfunktioneller  
10 ethylenisch ungesättigter Verbindungen ohne säurefunktionelle Gruppe,
  - (C) 22,8 bis 85 Gew.-% Füllstoff(e), umfassend mindestens einen Füllstoff, der mit der Komponente (A) im Sinne einer Ionenaustausch-, Neutralisations-, Salzbildungs- und/oder Chelatbildungsreaktion zu reagieren vermag,
  - (D) 0,1 bis 8 Gew.-% eines oder mehrerer Initiatoren und gegebenenfalls  
15 Aktivatoren,
  - (E) 0,1 bis 20 Gew.-% zusätzliche Additive bzw. Modifikatoren, wobei das Gewichtsverhältnis in % von Komponente (A) zu Komponente (B) im Bereich von 21 bis 90 : 10 bis 79 liegt.
- 20 2. Selbstadhäsives Dentalmaterial nach Anspruch 1, wobei das Monomer in der Komponente (A) mit mindestens einer P-OH-Gruppe in einer Konzentration von mindestens 5 Gew.-% vorliegt bezogen auf die Bestandteile (A) bis (E).
3. Selbstadhäsives Dentalmaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei  
25 es sich bei den polymerisierbaren Gruppierungen der Komponente (A) um Acryl-, Methacryl-, Vinyl- und/oder Styrylgruppen handelt und die Säuregruppen gewählt sind aus Carbonsäureresten, Säureresten des Phosphors, Schwefels und/oder des Bors.
- 30 4. Selbstadhäsives Dentalmaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei es sich bei den polymerisierbaren Gruppierungen der Komponente (B) um Acryl-, Methacryl-, Vinyl- und/oder Styrylgruppen handelt.

5. Selbstadhäsives Dentalmaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Komponente (C) Füllstoffe umfasst, die gegenüber den Säurefunktionen der Komponente (A) inert sind.
- 5 6. Selbstadhäsives Dentalmaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Komponente (D) gewählt ist aus: Photoinitiatoren und/oder Redoxinitiatorsystemen.
7. Selbstadhäsives Dentalmaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei  
10 die Komponente (D) ein Redoxinitiatorsystem umfasst, umfassend Barbitursäure oder Thiobarbitursäure bzw. ein Barbitursäure- oder Thiobarbitursäurederivat, eine Peroxodisulfatverbindung und/oder eine Peroxodiphosphatverbindung, eine Sulfinsäureverbindung und eine Kupferverbindung.
- 15 8. Selbstadhäsives Dentalmaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Komponente (E) gewählt ist aus: Weichmachern, anorganische und organische Pigmente bzw. Farbstoffen, Stabilisatoren und/oder Schwermetallfängern, Thixotropiehilfsmitteln, ionenabgebende Substanzen, bakterizid oder antibiotisch wirksamen Substanzen.
- 20 9. Verwendung eines selbstadhäsiven Dentalmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 8 als Füllungsmaterial, Fissurenversiegeler, Zement oder Stumpfaufbaumaterial.
- 25 10. Verwendung einer Zusammensetzung wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 8 beschrieben ist zur Herstellung eines selbstadhäsiven Dentalmaterials zur Verwendung in einem Verfahren, umfassend die Schritte: a) Bereiten einer Präparation in dentalem Hartgewebe, b) direktes Applizieren des selbstadhäsiven Dentalmaterials in die Präparation, c) Härten des  
30 selbstadhäsiven Dentalmaterials, wobei vor Schritt b) keine weiteren Behandlungsschritte durchgeführt werden, insbesondere nicht: Konditionieren, Ätzen, Primern, Bonden.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/05218

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 A61K6/00 C09J4/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01 10389 A (GUGGENBERGER RAINER ; LUCHTERHANDT THOMAS (DE); ESPE DENTAL AG (DE)) 15 February 2001 (2001-02-15) page 6, line 7 - line 24 page 9, line 19 - page 10, line 7 examples claims	1-10
A	EP 0 712 622 A (TOKUYAMA CORP) 22 May 1996 (1996-05-22) examples claims	1-10



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 September 2002

Date of mailing of the international search report

25/09/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thornton, S



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/05218

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0110389	A	15-02-2001	DE	19937092 A1	08-02-2001
			AU	6988300 A	05-03-2001
			WO	0110389 A1	15-02-2001
			EP	1206235 A1	22-05-2002
<hr/>					
EP 0712622	A	22-05-1996	DE	69511822 D1	07-10-1999
			DE	69511822 T2	25-05-2000
			EP	0712622 A1	22-05-1996
			JP	8319209 A	03-12-1996
<hr/>					

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/05218

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A61K6/00 C09J4/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 01 10389 A (GUGGENBERGER RAINER ; LUCHTERHANDT THOMAS (DE); ESPE DENTAL AG (DE)) 15. Februar 2001 (2001-02-15) Seite 6, Zeile 7 - Zeile 24 Seite 9, Zeile 19 - Seite 10, Zeile 7 Beispiele Ansprüche	1-10
A	EP 0 712 622 A (TOKUYAMA CORP) 22. Mai 1996 (1996-05-22) Beispiele Ansprüche	1-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&amp;\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

17. September 2002

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

25/09/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thornton, S

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/05218

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0110389 A	15-02-2001	DE 19937092 A1	08-02-2001
		AU 6988300 A	05-03-2001
		WO 0110389 A1	15-02-2001
		EP 1206235 A1	22-05-2002
EP 0712622 A	22-05-1996	DE 69511822 D1	07-10-1999
		DE 69511822 T2	25-05-2000
		EP 0712622 A1	22-05-1996
		JP 8319209 A	03-12-1996